# (19) 日本国特許庁 (JP)

⑪特許出願公開

# ⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-22325

⑤ Int. Cl.³
 C 08 G 77/40
 C 07 F 7/18

識別記号

庁内整理番号 7167—4 J 7329—4 H **劉公開** 昭和56年(1981) 3 月 2 日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 6 頁)

## **匈重合性オルガノポリシロキサンの製造方法**

②特 願 昭54-97587

**20**出 願 昭54(1979)7月31日

70発 明 者 髙見沢稔

安中市磯部 3-17-3

⑩発 明 者 井上凱夫

安中市簗瀬787-2

⑫発 明 者 猪ノ坂俊文

安中市磯部 3 -11-20

⑪出 願 人 信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6

番1号

個代 理 人 弁理士 山本亮一

## 明細響

1. 発明の名称

重合性オルガノポリシロキサンの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式

で示されるエポキシ結合含有オルガノポリシロキ サンとアクリル酸またはメタクリル酸とを、アク リル酸またはメタクリル酸のアルカリ金属塩の存 在下で反応させることを特徴とする、一般式

$$\begin{array}{c} R^{2} \\ C H_{3} = C - \frac{1}{C} - C - C H_{2} C H C H_{2} O + C H_{3} + \frac{1}{m} \\ O O H \\ - \frac{R^{1}}{S} & \left( \begin{array}{c} R^{1} \\ O - \frac{1}{S} & \frac{1}{m} \\ R^{1} & n \end{array} \right)_{3} - \frac{1}{a} \\ \end{array}$$

-1-

E .

で示される重合性オルガノポリシロキサンの製造 方法。

式中、R<sup>1</sup>は一個炭化水業基、R<sup>2</sup>は水業 原子またはメチル基、Aは一個炭化水業基

または式

で示される基、Bは一価炭化水素基または

(ここに $R^1$  および $R^2$  は前配と同じ意味である)で示される基を表わす。 a は 0 、 1 または 2 、 n は 1 ~ 4 の整数、 n は 1 ~ 5 の整数である。

3.発明の詳細な説明

本発明は重合性オルガノポリシロキサン、詳し くは一般式

- 2 -

$$\begin{array}{c}
R^{1} \\
\downarrow \\
S i
\end{array}
\left(\begin{array}{c}
R^{1} \\
\downarrow \\
O - S i \\
\downarrow \\
R^{1}
\end{array}\right)
B$$
...([)

[式中、R<sup>1</sup>は一個炭化水繁基、R<sup>2</sup>は水素原子またはメチル基、Bは一個炭化水素基または式

$$\begin{array}{c} -(CH_2) + m \\ OCH_2 CHCH_2 O - C - C - C \\ OCH_2 OH O \end{array}$$

(ことにR<sup>1</sup> およびR <sup>2</sup>は前配と同じ意味である) で示される基を表わす。 a は 0、 1 または 2、 m は 1~4 の整数、 n は 1~5 の整数である。〕で 示されるオルガノポリシロキサンの製造方法に関 するものである。

上記した一般式(J)で示される重合性オルガノボ

かつ反応を良好に進行させよりとする場合には反応温度を130~150℃の高温とする必要があり、このような高温は剛生成物が生成し収率が低下するため上記したような一般式(I)で示される重合性オルガノシロキサンの製造には不適当であるという不利があつた。

また、後者のアルカリ性物質を使用する方法は、 該反応を 7 0 ~ 1 0 0 ℃の比較的低い反応温度で 行わせることができるが、これには一般に反応に 要する時間が長くなり、しかも剛生成物が多量に 生成し、たとえ分子蒸留などの処理を行つて精製 しても最終目的物を高純度、高収率で得ることが 困難であるという欠点があつた。

本発明は上記したような従来方法における不利 および欠点を除去した上記一般式(()で示される重 合性オルガノポリシロキサンの新規な製造方法を 提供しようとするものであつて、これは一般式



特開昭56- 22325(2)

リシロキサンは公知であり、従来このオルガノポ リシロキサンの製造方法としては、例えば---般式

$$H_{2}C \xrightarrow{CHCH_{2} O \leftarrow CH_{2} \rightarrow P} E i \begin{pmatrix} CH_{3} \\ I \\ I \\ CH_{3} \end{pmatrix} A'$$

(ことにA'はメチル基または式

で示される基を表す。 a は 0 、 1 または 2 、 p は 1 ~ 4 の整数、 q は 0 ~ 5 の整数である ) で示されるエポキシ結合含有オルガノシランまたはシロキサンとアクリル酸またはメタクリル酸とを単に混合したのち加熱し反応を行う方法あるいは両者を水酸化ナトリウム、水酸化リチウムもしくは水酸化カリウムなどのようなアルカリ性物質の存在下で必要に応じて加熱し反応させる方法が知られている。

しかしながら前者の方法には、反応速度が遅く、

11

$$H_{3} C \longrightarrow CH CH_{3} O + CH_{3} \rightarrow m S i$$

$$\begin{pmatrix} R^{1} \\ 0 - S i \\ R^{1} \end{pmatrix} A \qquad \cdots (J)$$

、で示されるエポキン結合含有オルガノポリシロキ サンとアクリル酸またはメタクリル酸とをアクリ ル酸またはメタクリル酸のアルカリ金属塩の存在 下で反応させることを特徴とするものである。

式中、R<sup>1</sup>は一面炭化水素基、R<sup>2</sup>は水素 原子またはメチル基、Aは一面炭化水素基 または式

( こと に R <sup>1</sup> は 前 配 と 同 じ 意味 で あ り 、 m は 1 ~ 4 の 整数 ) で 示 さ れ る 基 を 表 わ す 。 a は 0 、 1 ま た は 2 、 m は 1 ~ 4 の 整数 、 n は 1 ~ 5 の 整数 で あ る 。

これを説明すると本発明者らは、エポキシ結合 含有オルガノポリシロキサンとアクリル酸または

<del>--</del> 5 --

メタクリル酸とを反応させ上記した一般式(I)で示される 重合性オルガノボリシロキサンを製造する方法について鋭意研究を重ねた結果、これには該反応をアクリル酸またはメタクリル酸のアルカリ 金属塩の存在下で行うことがきわめて有効であることを見出し本発明を完成したものであつて、これによれば、副生成物の生成もなく、また高度な精製技術を採用することなく、高純度、高収率で上記した一般式(I)で示される重合性オルガノボリシロキサンを製造することができ、さらに前配反応を行うにあたつては有機溶験を使用する必要が全くないという顕著な効果が与えられる。

つぎに本発明方法をさらに詳細に説明する。

まず、本発明において始発原料として使用されるエポキシ結合含有オルガノポリシロキサンは上記した一般式(II)で示されるものであつて、該式中R・は 一価炭化水素基を表わし、これには例えばメチル基、エテル基、プロビル基あるいはプテル

**-7-**

$$\begin{array}{c} C H_{3} C \longrightarrow C H - C H_{2} - O + C H_{2} + \frac{C}{3} S i & C H_{3} \\ C H_{2} C \longrightarrow C H - C H_{2} - O + C H_{2} + \frac{C}{3} S i & C H_{2} \\ C H_{2} C \longrightarrow C H - C H_{2} - O + C H_{2} + \frac{C}{3} S i & C H_{3} \\ C H_{2} C \longrightarrow C H - C H_{2} - O + C H_{2} + \frac{C}{3} S i & C H_{3} \\ C H_{3} C \longrightarrow C H_{3} & C H_{3} \\ C H_{4} C \longrightarrow C H_{5} - O + C H_{2} + \frac{C}{3} S i & C H_{5} \\ C H_{5} C H_{5} C H_{5}$$

つぎに、本発明において、使用されるアクリル 酸またはメタクリル酸のアルカリ金属塩としては 例えば下記に示すような化合物があげられる。 基などのアルキル基、シクロベンチル基あるいは シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フエニル基、トリル基あるいはキシリル基などのアリール基、またはこれらの基の水業原子が部分的に ハロゲン原子などで置換された基などがあげられる。

なお、本発明においては、上記RIが炭素原子 数1~4のアルキル基またはフェニル基から選択 される基であることが反応性あるいは収率などの 点から望ましい。

また、A は一価炭化水素基または上配した式(jj) で示される基を表わす。

a、mおよびnは削述の通りである。

このようなエポキシ結合含有オルガノポリシロキサンは従来から知られている方法により合成することができ、該オルガノポリシロキサンとしては具体的には下記に示すような化合物があげられる。

- 8 -

本発明の方法は、上記した一般式(II)で示される
エボキシ結合含有オルガノポリシロキサンとアク
リル酸またはメタクリル酸とを、アクリル酸また
はメタクリル酸のアルカリ金属塩の存在下で反応
させるのであるが、始発原料である両者の使用割
合は、一般式(II)で示されるボリシロキサン中のエ
ボキシ結合 1 個に対してアクリル酸またはメタク
リル酸を 1.0~3.0 モルの範囲で使用することが
よく、とくにアクリル酸またはメタクリル酸の使
用量を 1.5 モル以上とすれば反応時間を短縮する
ことができるとともに米反応のポリシロキサンの

-10-

幾存がみられず好都合である。酸丁クリル酸また はメタクリル酸の使用量が 1.0モル未満では反応 を完結するのに要する時間が長くなるほか未反応 のポリシロキサンが残り目的物を高純度で得るこ とが困難となり、他方、30モル以上使用しても とくに前記したような問題はないが経済的に不利 となる。

また、アクリル酸またはメダクリル酸のアルカ り金属塩の使用量は、一般式(II)で示されるポリシ ロキサン中のエポキシ結合!個に対して 0.05~ 0.20モルの範囲で使用することが好ましい。

さらに反応温度については10~130℃、好 ましくは90~110℃の範囲とすることがよい。

なお、本発明においては重合禁止剤を使用する ことが好ましく、具体的にはハイドロキノン、メ トキシハイドロキノン、4-メトキシフエノール、 2,5-ジーtert-プチルハイドロキノンなどの

- 1 1 <del>-</del>

$$-- s i \begin{bmatrix} C H_{\mathfrak{p}} \\ -O - s & i - C H_{\mathfrak{p}} \\ C H_{\mathfrak{p}} \end{bmatrix}$$

$$\begin{array}{c} C H_{3} \\ C H_{3} = C - C - C - C + C H_{3} - C H - C H_{3} - O + C H_{3} \xrightarrow{} \\ 0 & O H \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C \; H_3 \\ C \; H_2 = \stackrel{\stackrel{\cdot}{C}}{C} - C - O - C \; H_3 - C \; H - C \; H_3 \; - O \; + C \; H_3 \; + \stackrel{\circ}{J_3} \; \stackrel{\circ}{J_3} \; 1 \; - \\ 0 \qquad \qquad O \; H \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C H_{3} \\ -O - S & i + C H_{2} + \frac{1}{3} & O - C H_{3} - C H - C H_{3} - O - C - \frac{1}{C} = C H_{3} \\ C H_{3} & O H & O \end{array}$$

上述のようにして得られる一般式(1)で示される 重合性オルガノポリシロキサンは反応性中間体と

-13-

特開昭56- 22325(4)

一般に重合禁止剤として知られているものを使用 することができ、この重合禁止剤の使用量はアク リル農またはメタクリル酸1モルに対してQ001 ~a1モルの範囲とすれば充分である。

他方、本発明方法を実施するに際しては、溶媒、 とくにn‐ヘキサン、ペンゼン、トルエンあるい はキシレンなどの非極性溶媒の使用は禁物であり、 これらを使用した場合には収率の低下あるいは不 純物を増加させるほか、系全体をゲル化させるお それが生じる。

本発明方法で得られる上配一般式(I)で示される 重合性オルガノポリシロキサンとしては例えば下 配に示すようなものがあげられる。

$$\begin{array}{c} C H_{8} \\ C H_{2} = \overset{\downarrow}{C} - C - O - C H_{2} - C H - C H_{2} - O + C H_{2} + \overset{\downarrow}{3} \\ O & O H \\ & - & S i & \begin{pmatrix} C H_{2} \\ - O - S i - C H_{2} \\ C H_{3} \end{pmatrix}_{2} \end{array}$$

-12-

して各種の共重合体の製造に応用することができ る。例えば単独もしくは、アクリル酸、メタクリ ル酸あるいはこれらの誘導体と公知の方法に単じ て重合させることができ、このようにして得られ る重合体はコーティング剤、サイジング剤、挽水 剤、維形剤、樹脂改質剤あるいは潤滑剤などに広 く応用可能である。

つぎに本発明の実施例および比較例をあげる。 実施例 1.

内容練14のセパラフラスコ化、メタクリル酸 1 6 2 9 ( Q 1 5 モル ) および 4 - メトキシハイ ドロキノン1869(015モル)を仕込み、内 温が9 B ℃になるまで加熱し、ついで式

$$\begin{array}{c} H_{1}C \longrightarrow C H - C H_{2} - O \leftarrow C H_{2} \rightarrow_{\overline{3}} S I & \begin{bmatrix} C H_{2} \\ -O - S I - C H_{3} \\ C H_{3} \end{bmatrix} \end{array}$$

-14-

つぎに上記で得た反応生成物を溶剤で種駅したのちアルカリ洗浄し、ついて重合禁止剤および溶剤を除去したととろ、粘度 5 Q 3 cS(25℃)、 屈折率 1.4 3 8 Q (25℃)の下記式で示される 重合性オルガノポリシロキサンが得られ、とのものの純度(ガスクロマトグラフィー分析による。 以下同様)は 9 8.4 %であり、収率は 8 7 5 %であつた。

#### 实施例 2

班,

内容横11のセパラフラスコに、アクリル膜

### 実施例 5

内容検 1 4 のセパラフラスコにメタクリル酸 4 3 0 8 (4.0 モル)、メタクリル酸ナトリウム 2 7 8 (0.25 モル) および 4 - メトキシフエノール 5 7.2 8 (0.3 モル)を仕込み、内温が 9 0 でになるまで加熱し、ついで式

$$\begin{array}{c} C H_{3} \\ H_{2} C \longrightarrow C H - C H_{3} \longrightarrow 0 + C H_{3} \xrightarrow{1} S i = 0 \\ C H_{3} \\ C H_{3} \\ \vdots \\ C H_{3} \\ C H_{3} \\ C H_{3} \\ C H_{3} \\ O \longrightarrow C H_{3} \longrightarrow C H_{3} \longrightarrow C H_{4} \\ C H_{3} \\ \vdots \\ C H_{3} \\ O \longrightarrow C H_{3} \\ O \longrightarrow C H_{4} \\ O \longrightarrow C H_{5} \\ O \longrightarrow C$$

で示されるシロキサン 3 6 2 P ( 1 モル )を横下 した。

特開昭56- 22325(5)
130 8 (1.8モル)、アクリル酸カリウム11 8
(0.10モル) およびハイドロキノン558
(0.05モル)を仕込み内臓が85℃になるまで
加熱し、ついで式

で示されるシロキサン2429(1モル)を摘下 した。 胸下終了後温度85~90℃で25時間反 店させたととろ、 反応生成物が得られた。

つぎに、上配で得られた生成物を実施例1と同様の方法で処理したととろ、粘度21.6cS(25 ℃)、屈折率1.4370(25℃)の下配式で示される重合性オルガノボリシロキサンが得られ、このものの純度は98.6%であり、収率は86.4%であつた。

-16-

つぎに上記で得た生成物を実施例1と同様の 万法で処理したところ、粘度212c8(25 $^{\circ}$ )、 屈折率1.4670(25 $^{\circ}$ )の下記分子式で示さ れる重合性オルガノポリシロキサンが得られ、こ のものの純度は98.7%であり、収率は89.4% アホつた。

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} & \text{CH}_{2} \\ \text{CH}_{2} = \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_{2} - \text{CH} - \text{CH}_{2} - \text{O} \leftarrow \text{CH}_{2} \xrightarrow{\text{S}_{3}} \\ \text{I} & \text{C} \\ \text{O} & \text{OH} & \text{CH}_{2} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} & \text{CH}_{3} \\ \text{I} \\ -\text{O-Si+CH}_{2} \xrightarrow{}_{3} \text{O-OH}_{2} - \text{CH-CH}_{2} - \text{O-C-C} = \text{CH}_{2} \\ \text{I} \\ \text{CH}_{3} & \text{OH} \end{array}$$

#### 室施例 4

内容積 1 & のセパラフラスコに、メタクリル酸 1 7 2 8 ( 2.0 モル)、メタクリル酸ナトリウム 1 6.2 8 ( 0.1 5 モル) および 4 ーメトキシフエ ノール 1 8.6 8 ( 0.1 5 モル) を仕込み内温が

-18-

90℃になるまで加熱し、ついで式

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH}_{\mathfrak{g}} & \operatorname{CH}_{\mathfrak{g}} \\ \operatorname{II} \\ \operatorname{O} & \operatorname{CH} \operatorname{-CH}_{2} \operatorname{-O} + \operatorname{CH}_{2} \xrightarrow{\mathfrak{g}} \operatorname{Si} \\ 0 & \operatorname{CH}_{\mathfrak{g}} \\ \operatorname{CH}_{\mathfrak{g}} \\ \operatorname{CH}_{\mathfrak{g}} \end{array} \right]_{\mathfrak{g}}$$

で示されるシロキサン336g(1モル)を摘下 した。

橋下終了後、温度90~95℃で25時間反応 させたところ、反応生成物が得られた。

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{1} & \text{CH}_{2} \\ \text{I} & \text{CH}_{2} \\ \text{CH}_{2} = \begin{array}{c} \text{CC-CO-CH}_{2} - \text{CH-OH}_{2} - \text{O} + \text{CH}_{2} \\ \text{I} \\ \text{O} & \text{OH} \end{array} \\ \\ \begin{array}{c} \text{OH}_{2} \\ \text{OH}_{3} \\ \text{OH}_{3} \end{array}$$

比較例

内容積1 & のセパラフラスコに、メタクリル酸 1 7 2 8 ( 2 0 モル) 、水酸化ナトリウム 6 8 ( 0.1 5 モル) および 4 - メトキシフェノール 1 8.6 8 ( 0.1 5 モル) を仕込み、内温が 9 0 ℃ になるまで加熱し、ついで式

で示されるシロキサン 3 3 6 9 (1モル)を横下 した。

満下終了後温度90~95℃で40時間反応させた。

上記で得られた反応生成物を実施例1の方法と同様にして処理したところ粘度34.2 e8(25 で)、屈折率1.4387(25 で)の下記式で示されるシロキサンが得られ、このものの純度は89.4%であつた。

$$\begin{array}{c} C H_{3} \\ C H_{2} = \stackrel{\cdot}{C} - C - C - C H_{2} - C H - C H_{3} - O + C H_{3} + O \\ 0 & O H \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C H_{3} \\ - S i \\ C H_{3} \\ - C H_{3} \\ \end{array}$$

なお、精製後においても不純物として下記式で

-20'-

示される化合物が 9.3 易含まれていた。分子蒸留 装置により精製したが、純塵を 9.3 6 男までしか あけることができず、しかも熱重合性であるため 精製収率がきわめて悪く 3.2.5 9であつた。

$$\begin{array}{c} C H_{3} \\ C H_{2} = C - C - O - C H_{3} - C H - C H_{3} - O + C H_{3})_{\frac{1}{3}} \\ O O - C_{0} H_{4} - O C H_{3} \\ - C H_{3} \\ - C H_{3} \\ C H_{3} \\ - C H_{3} \\ C H_{4} \end{array}$$

特許出願人 信越化学工業株式会社

-21-